Über die Einwirkung

von

Cyankalium auf Brompikrin.

Von

Dr. M. Brenneisen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0064

7245.

Über die Einwirkung

von

Cyankalium auf Brompikrin.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

M. Brenneisen.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1898

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. R. Scholl im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Für die wohlwollende Anregung, sowie für die freundliche Unterstützung und Belehrung, die mir seitens meines hochverehrten Lehrers hierbei zu teil wurde, spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.

Gleichzeitig danke ich herzlichst Herrn Geheimen Rat Professor Dr. K. Engler, Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff, sowie den Herren Dr. Camps und Dr. Weber für die auf meine Ausbildung an der technischen Hochschule bereitwilligst verwendete Mühe.

THEORETISCHER TEIL.

Unter den synthetisch dargestellten Verbindungen giebt es wenige, deren Constitution wie die der Knallsäure trotz vielfacher Bemühungen ein Jahrhundert hindurch nicht völlig klargelegt werden konnte.

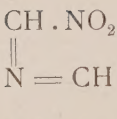
Auf Grund der Eigenschaften der Knallsäure und ihrer Salze wurde über dieselbe zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Chemikern eine Menge von Ansichten ausgesprochen und Formeln für diese Verbindung aufgestellt. Der Kürze wegen seien nur diejenigen angeführt, die auf moderner Grundlage aufgebaut sind :

1. $\begin{matrix} CH_2NO_2 \\ | \\ CN \end{matrix}$ (Kekulé)

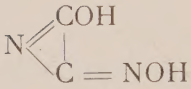
2. $\begin{matrix} CH\,.\,NO_2 \\ \| \\ C = NH \end{matrix}$ (Wurster)

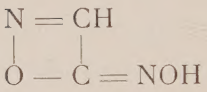
3. $\begin{matrix} CH_2\,.\,NO_2 \\ | \\ N = C \end{matrix}$ (Carstanjen und Ehrenberg)

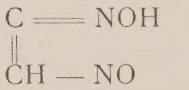
4. $\begin{matrix} CH\,.\,NO_2 \\ \| \\ NH = C \end{matrix}$ (Calmels)

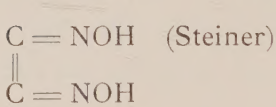
5.  (Gautier)

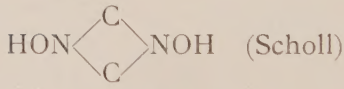
6. (Divers)

7. 

8.  (Armstrong)

9. 

10.  (Steiner)

11.  (Scholl)

12. C = NOH (Scholl).

Diese 12 Symbole sondern sich in zwei Gruppen, nämlich : solche (Nr. 1-5), welche die Nitrogruppe enthalten, und solche (Nr. 6-12), welche oximartiges Gepräge haben. Die Nitroformeln müssen nun aus folgendem Grunde abgelehnt werden.

Carstanjen und Ehrenberg, sowie Steiner haben gefunden, dass Knallquecksilber mit Salzsäure

behandelt, seinen Gesamtstickstoff als Hydroxylamin abspaltet. Nun hat freilich V. Meyer nachgewiesen, dass die Nitrokörper der Fettreihe beim Erhitzen mit concentrierten Säuren unter erhöhtem Druck ihren Stickstoff in Form von Hydroxylamin abgeben. Aber selbst wenn man diese Beobachtung auf die Moleküle der mit den Formeln 1-5 bezeichneten Nitrokörper anwendet, so liesse sich doch dadurch nur die Umwandlung eines Atoms Stickstoff der Knallsäure in Hydroxylamin erklären, während man erwarten sollte, dass das zweite Stickstoffatom als Ammoniak oder Alkylamin austreten müsste.

Dieser allgemeine Gesichtspunkt beweist schon klar genug die Unhaltbarkeit aller 5 Nitroformeln. Die erwähnte quantitative Spaltung der Knallsäure in Hydroxylamin und Ameisensäure, sowie der Umstand, dass aus Knallquecksilber und Acetylchlorid mehr als 50 % der theoretisch möglichen Menge an Acetylisocyansäure erhalten werden können, machen nun aber des weiteren eine symmetrische Struktur der Knallsäure sehr wahrscheinlich. Der letzteren entsprechen nur die Formeln von Steiner:

$$\begin{array}{l} C = N - OH \\ \| \\ C - N - OH \end{array}$$

und von Scholl:

oder: $C = NOH.$

Die monocarbonidische Formel eines Carbyloxims, C = NOH, musste bis vor wenigen Jahren als wenig wahrscheinlich betrachtet werden, da eine Durchsicht der überaus zahlreichen Salze der Knallsäure entschieden auf die zuerst von Liebig auf Grund seiner Salzanalysen angegebene Formel $C_2H_2N_2O_2$ hinzuweisen schien. Die Hauptstütze für diese Annahme, nämlich die Existenz saurer Fulminate scheint nun aber hinfällig geworden zu sein, nachdem vor drei Jahren Nef [1] nachgewiesen hat, dass der aus Kaliumsilberfulminat und Salpetersäure erhaltene von Liebig und Gay-Lussac als saures Silberfulminat angesprochene Niederschlag kein saures, sondern ein neutrales Salz von der Formel AgCNO darstellt. Der Schluss von Liebig und Gay-Lussac, dass in der Knallsäuremolekel 2 Wasserstoffatome vorhanden seien, erscheint somit nicht gerechtfertigt und muss fallen gelassen werden. Von allen Formeln für die Knallsäure entspricht heute den Thatsachen am besten die des Carbyloxims, C - NOH, wonach die Knallsäure als Oxim des Kohlenoxyds erscheint.

Diese Formel findet noch eine besonders kräftige Stütze in der Umwandlung, die die knallsauren Salze durch Acetylchlorid erleiden. Es bildet sich nämlich hierbei Acetylisocyansäure, indem die Knallsäure offenbar zunächst durch eine Art Beckmann'scher Umlagerung in Isocyansäure übergeht:

[1] Liebigs Annalen **280**, 311.

und diese dann in Acetylisocyansäure

$$(CONH \longrightarrow CON.COCH_3)$$

übergeführt wird.

Desgleichen hat das vor wenigen Jahren zuerst von Scholl [1] dann auch von Nef [2] als erstes Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Fulminate aufgefundene Monochlorformaldoxim

$$C = NOH + HCl = \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \!\!>\!\! C = NOH$$

sehr zur Stütze der Carbyloximformel beigetragen.

Es ist indessen schwer, gegen alt eingewurzelte und lange gehegte Ansichten erfolgreich anzukämpfen. Das gilt auch für die unter 1. angeführte von Kekulé aufgestellte Nitroacetonitrilformel der Knallsäure, die sich während mehrerer Jahrzehnte der unbedingten Anerkennung aller Chemiker zu erfreuen hatte. Es war daher von Interesse, das wahre Nitroacetonitril durch eine einwandfreie Synthese kennen zu lernen. Diese Synthese ist kürzlich von R. Scholl [3] mit teilweisem Erfolg durchgeführt worden. Es gelang ihm nämlich, durch Einwirkung von Jodacetonitril auf Silbernitrit einen Körper von der Formel $C_4H_2N_4O_3$ zu erhalten, der aus 2 Molekülen primär gebildetem Nitroacetonitril durch Wasserabspaltung

$$2\ C_2H_2N_2O_2 - H_2O = C_4H_2N_4O_3$$

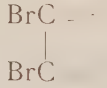
[1] Berichte d. D. chem. Ges. **27**, 2816.
[2] Liebigs Annalen **280**, 311.
[3] Berichte d. D. chem. Ges. **29**. 2415.

entstanden sein muss und dem, in Anlehnung an die in gleicher Weise aus Nitromethan entstandene Methazonsäure, $C_2H_4N_2O_3$, der Name Cyanmethazonsäure beigelegt wurde.

Aus demselben Grunde dürfte auch eine Synthese des wahren Dibromnitroacetonitrils, $CBr_2NO_2.CN$, ein erhöhtes Interesse beanspruchen, weil einem von Kekulé durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber erhaltenen Körper von der Formel

$$C_2Br_2N_2O_2$$

und vom Fp. 50° lange Zeit diese Constitution zugesprochen wurde, während diese Verbindung nach Scholl [1] und Holleman [2] heute als Dibromglyoximhyperoxyd,



betrachtet wird.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Scholl habe ich den Versuch unternommen, auf synthetischem Wege zum wahren Dibromnitroacetonitril zu gelangen.

Ich wählte als Ausgangsmaterial das Brompikrin in der Hoffnung, bei der Einwirkung von Cyankalium auf dasselbe zum wahren Dibromnitroacetonitril zu gelangen, nach der Gleichung

[1] Beilsteins Handbuch, 3. Aufl. I. 1462.

[2] Rec. trav. chim. **11**, 237. — Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 1403.

Andeutungen in dieser Hinsicht gab schon 1866 Basset, der bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chlorpikrin einen Körper von der Formel

$$CNO_2Cl(CN)_2$$

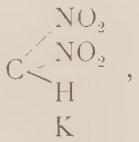
erhalten zu haben glaubte.

Aber diese Basset'sche Behauptung, welche übrigens nicht genug experimentell bearbeitet scheint, habe ich beim Brompikrin nicht bestätigt gefunden. Wie meine Versuche in der Folge gezeigt haben, entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin neben Bromcyan und Bromkalium hauptsächlich symm. Tetranitrodikaliumäthan, ein höchst explosives Salz von der Formel

$$C(NO_2)_2K$$

$$C(NO_2)_2K \quad .$$

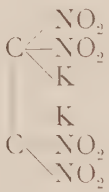
Da ein Körper von dieser Formel ebensowenig wie das symm. Tetranitroäthan selbst bis dahin bekannt war, musste zunächst seine Constitution ermittelt werden, wobei ich, namentlich wegen der Explosivität des Salzes, auf nicht geringe Schwierigkeiten gestossen bin. Die erste, mit dem Salze vorgenommene Analyse hatte zur Formel CHN_2O_4K und damit zu der Vermutung geführt, dass das schon längst bekannte Dinitromethankalium,



,

vorliege. Auch die Explosivität und das äussere Aussehen schienen für diese Annahme zu sprechen. Ein genauerer Vergleich beider Salze hat aber ihre Verschiedenheit erkennen lassen und die mit aller Sorgfalt durchgeführte Wiederholung der Analyse hat dann in der That ergeben, dass mein Salz keinen Wasserstoff enthält, während Dinitromethankalium 0,69 % H besitzt.

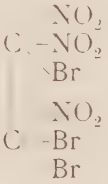
Mein Salz besitzt demnach die einfachste Formel CN_2O_4K, welche entsprechend dem Gesetz der paaren Atomzahlen zu $C_2N_4O_8K_2$ verdoppelt werden musste. Die einfachste Annahme zur Erklärung dieser Formel $C_2N_4O_8K_2$ war die, dass das aus Brompikrin und Cyankalium erhaltene Salz als symm. Tetranitrodikaliumäthan



aufzufassen sei. Diese Vermutung wurde durch die weitere Untersuchung als richtig erkannt.

Durch Einwirkung von Brom auf dieses Salz hoffte ich zum symm. Dibromtetranitroäthan zu gelangen. Ich erhielt auch wirklich bei der Reaktion ein Öl, das wahrscheinlich dieses Dibromprodukt darstellt, welches aber nicht in reiner Form gefasst werden konnte. Dagegen entstand daraus durch weitergehende Einwirkung des im Überschusse an-

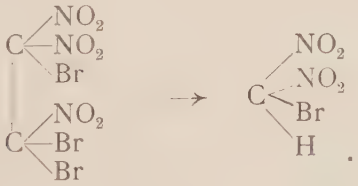
gewandten Broms unter Ersatz einer Nitrogruppe durch ein Bromatom eine feste krystallinische, freilich recht unbeständige Verbindung, die mit Sicherheit als Tribromtrinitroäthan



erkannt wurde.

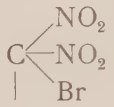
Diese Substanz zeigt nämlich folgendes Verhalten:

1. Durch Einwirkung von concentrierter Kalilauge wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten. Neben einem scharf wie Brompikrin riechenden Öle, das wegen seiner geringen Menge nicht untersucht werden konnte, entsteht hierbei Monobromdinitromethankalium, welches in reiner Form dargestellt, analysiert und durch Reduktion in Dinitromethankalium übergeführt worden ist. Dieses Monobromdinitromethan entspricht offenbar der einen Molekülhälfte des Tribromtrinitroäthans:

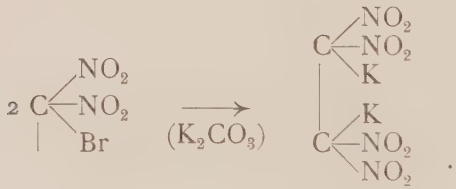


2. Durch Einwirkung von Kaliumcarbonat tritt

eine ähnliche Spaltung ein, indessen so, dass der zunächst abgespaltene Rest



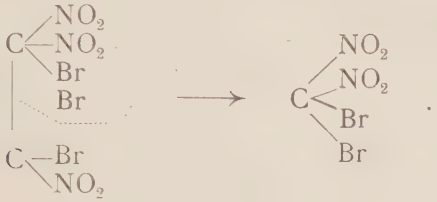
unter der Einwirkung des Kaliumcarbonats sich sofort mit sich selbst condensiert und unter gleichzeitigem Verluste von Brom wieder in symm. Tetranitrodikaliumäthan übergeht, was in folgender Weise ausgedrückt werden kann :



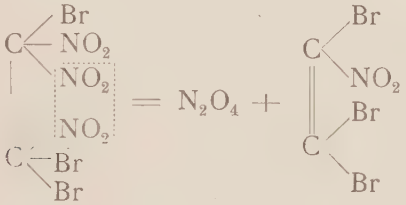
Es ist mir also auf diesem Wege gelungen, eine neue Synthese des symm. Tetranitrodikaliumäthans durchzuführen.

3. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck zersetzt sich das Tribromtrinitroäthan unter gleichzeitiger Bildung von Brom und braunen Stickstoffoxyden in ein Gemisch dreier Körper, von denen zwei ihrer Constitution nach bestimmt werden konnten, während der dritte, eine schön krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 45°, in zu geringer Menge erhalten wurde, um seine Formel mit Sicherheit feststellen zu können. Das erste Zer-

setzungsprodukt ist Dibromdinitromethan und verdankt seine Entstehung folgender Reaktion :

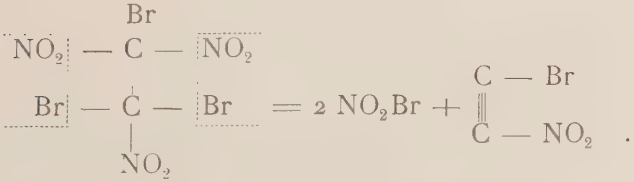


Das zweite Produkt ist Tribromnitroäthylen. Es ist entstanden entweder nach der Zersetzungsgleichung

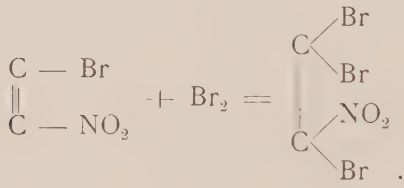


oder auf folgendem Wege :

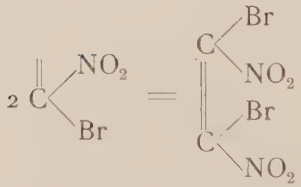
Durch Abspaltung von Nitrilbromid, NO_2Br, entsteht zunächst als nicht fassbares Zwischenprodukt Bromnitroacetylen :



Dieses geht dann durch Anlagerung von Brom, welches thatsächlich bei der Zersetzung mitentsteht, in Tribromnitroäthylen über :



Das dritte Produkt ist wahrscheinlich symm. Dibromdinitroäthylen und entsteht durch Aneinanderlagerung zweier beim Zerfall des Tribromtrinitroäthans in Dibromdinitromethan übrig bleibender Reste $>C<^{NO_2}_{Br}$



Durch diese und andere, weniger wichtige, im speziellen Teile angeführte Reaktionen wurde die

Constitution des Tribromtrinitroäthans und damit auch jene des symm. Tetranitrodikaliumäthans bewiesen.

Was mich nun zunächst interessierte, war die Aufklärung des Verlaufes der merkwürdigen Reaktion, wonach aus Brompikrin und Cyankalium symm. Tetranitrodikaliumäthan entstand. Die nächstliegende Vermutung war natürlich die, dass das durch Bromkalkdestillation der Pikrinsäure erhaltene Brompikrin gar keine einheitliche Verbindung darstelle, sondern eine Beimengung enthalte, die mit Cyankalium das Dikaliumsalz des Tetranitroäthans bilde.

Aber selbst die vorsichtige Destillation unter vermindertem Druck, schien die Einheitlichkeit des rohen Brompikrins darzuthun.

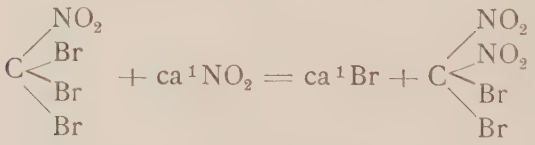
Dagegen ist es mir auf chemischem Wege gelungen, in dem rohen Brompikrin eine Beimengung nachzuweisen, die mit Kalilauge in Monobromdinitromethankalium übergeht und daher wahrscheinlich mit Dibromdinitroäthan identisch ist. Von diesem letzteren ist nämlich von Villiers [1] und von Losanitsch [2] nachgewiesen, dass es mit Kalihydrat in dieser Weise reagiert. Ja, ich habe in der verdünnten Kalilauge sogar ein Mittel gefunden, um das rohe Brompikrin in einfacher Weise von dieser Beimengung zu befreien, die mit dem Kalihydrat quantitativ reagiert, während Brompikrin selbst völlig intakt bleibt. Aber die Hoffnungen, dass die Bildung

[1] Bull. Soc. chim. **37**, 452.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **16**, 51.

des symm. Tetranitroäthankaliums durch diese Beimengung erklärt werden dürfte, hat sich nicht erfüllt. Auch das durch verdünntes Kali von Dibromdinitroäthan völlig befreite reine Brompikrin zeigt dieselbe Reaktion mit Cyankalium wie das Rohprodukt.

Das symm. Tetranitrodikaliumäthan entsteht also wirklich aus reinem Brompikrin. Immerhin hat mir die Entdeckung des Dibromdinitromethans in dem durch Bromkalkdestillation aus Pikrinsäure erhaltenen rohen Brompikrin eine weitere Stütze zur Erklärung der Entstehung meines Tetranitroäthankaliumsalzes geliefert.

Aus dem bei der Bromkalkdestillation der Pikrinsäure im Überschusse vorhandenen Kalk entsteht offenbar durch Einwirkung auf Pikrinsäure oder auf das zunächst gebildete Brompikrin selbst eine kleine Menge Calciumnitrit, welches dann mit dem Brompikrin in folgender Weise



unter Bildung von Dibromdinitromethan reagiert.

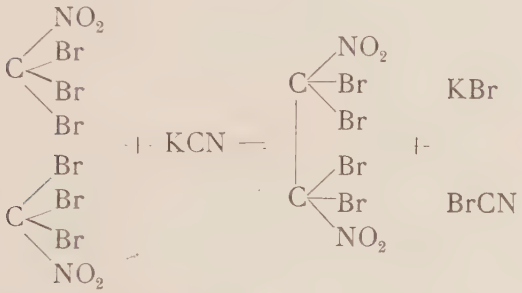
In derselben Weise entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin gewiss in kleiner Menge Kaliumnitrit:

$$Br_3CNO_2 + KCN = Br_3C.CN + KNO_2 ,$$

[1] ca bedeutet ein halbes Atomgewicht Calcium.

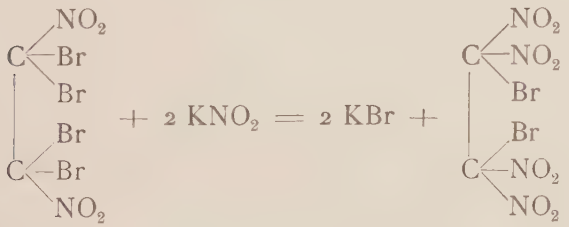
und die Bildung meines explosiven Salzes lässt sich in folgende Reaktionsphasen zerlegen :

a) Es wirkt zunächst Cyankalium, wie so oft, auch hier kondensierend auf Brompikrin ; nach der Gleichung



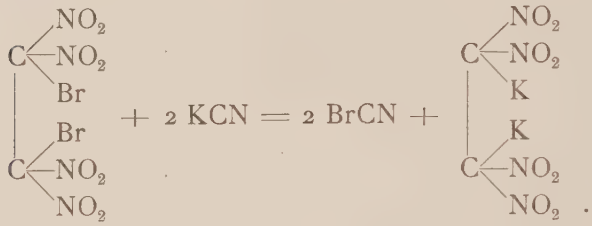
entsteht neben Bromkalium und Bromcyan, die beide thatsächlich nachgewiesen werden konnten, Tetrabromdinitroäthan.

b) In einer zweiten Reaktionsphase geht dieses symm. Tetrabromdinitroäthan durch die Einwirkung des Kaliumnitrits in folgender Weise

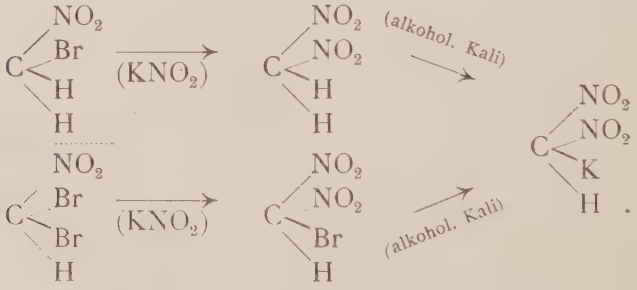


in symm. Dibromtetranitroäthan über, welches schliesslich

c) in einer dritten und letzten Reaktionsphase durch Cyankalium in Bromcyan und symm. Tetranitrodikaliumäthan verwandelt wird.



Reaktionen die der zweiten hier unter *b)* angeführten Reaktionsphase entsprechen, sind bekanntlich schon wiederholt durchgeführt worden. So entsteht bei der Einwirkung von Kaliumnitrit und alkoholischem Kali sowohl aus Mono- als auch aus Dibromnitromethan ein Niederschlag von Dinitromethankalium [1]:



[1] Ter Meer, Liebigs Ann. **181**, 1.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I.

Darstellung von Brompikrin.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Brompikrin bildet sich, wie auch die andern Trihalogenderivate des Nitromethans, zuweilen bei dem Zerfall aromatischer Nitroverbindungen unter der Einwirkung bromierender Agentien. Wohl die bekannteste und auch eine der ältesten Angaben über in diesem Sinne ausgeführte Spaltungen rührt von Stenhouse [1] her, welcher durch Destillation eines Gemisches von Pikrinsäure mit Bromkalklösung Brompikrin erhalten hat. Eine genaue Vorschrift für dieses Verfahren gaben Bolas und Grooes [2]. Man löscht 4 Teile Ätzkalk mit 50 Teilen Wasser und setzt, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung, allmählich 6 Teile Brom und hierauf 1 Teil Pikrinsäure zu. Bei

[1] Stenhouse, Ann. **66**, 241; **91**, 307.
[2] Bolas und Grooes, Ann. **155**, 253.

der dann erfolgenden Destillation geht das Brompikrin mit den Wasserdämpfen als schweres Öl über, Hierbei muss, wie ich bei der öfters wiederholten Darstellung gefunden habe (es wurden im Laufe der Arbeit mehrere Kilo Brompikrin verbraucht), zur Erzielung guter Ausbeuten der Kalk nach dem Löschen und vor dem Zusatz des Broms im Mörser möglichst fein zerrieben werden. Diese Vorsicht ist vielleicht nur bei einem unreinen Kalke nötig, wie er mir bisweilen in die Hände kam, dürfte sich aber, da sie nur mit einem geringen Zeitverluste verbunden ist, immer empfehlen.

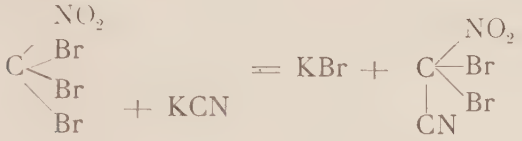
II.

Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin.

Im Jahre 1866 untersuchte Basset [1] die Einwirkung von Cyankalium auf Chlorpikrin. Er gab an, dass beim Erhitzen einer Lösung von reinem Cyankalium in Wasser mit Weingeist und Chlorpikrin auf dem Wasserbade nach einer etwa 10 Minuten dauernden Reaktion eine dunkelbraune, wässrig-alkoholische Lösung resultierte, aus welcher er einen Körper isolierte, dem er die Formel $CNO_2Cl(CN)_2$ erteilte. Wenn diese Untersuchungen auch nicht unanfechtbar sind und die Natur des von Basset

[1] Chem. Soc. J. (2) n 352. — Zeit. Chem. 1866, 590. — Chem. Zent. 1861, 218.

erhaltenen Körpers noch sehr zweifelhaft ist, machten sie doch die Vermutung nicht unwahrscheinlich, dass es gelingen könnte, vom Brompikrin durch Einwirkung von Cyankalium zum gesuchten Dibromnitroacetonitril



zu gelangen.

Dieses gewünschte Dibromnitroacetonitril habe ich aber nicht erhalten können, dagegen neben Bromkalium und Bromcyan ein gelbes, krystallinisches, explosives Kaliumsalz, das bromfrei und nicht verseifbar, mit Dibromnitroacetonitril also nicht identisch ist. Einige im kleinen, in Reagensröhrchen angestellte Vorversuche haben folgendes ergeben :

a) Tropft man Brompikrin in eine concentrierte wässrige Lösung von reinem Cyankalium, die sich in einem Reagensrohr befindet, ein, so tritt eine sehr heftige Reaktion ein ; die Flüssigkeit gerät ins Sieden und setzt an den kalten Wandungen des Röhrchens prächtige, scharf nach Bromcyan riechende Krystallnadeln ab, die indes sehr rasch wieder verschwinden. Sie werden auch erhalten, wenn man in eine siedende wässrige, concentrierte Cyankaliumlösung in einem Fraktionskölbchen mit angesetztem absteigendem Kühler aus einem Scheidetrichter Brompikrin eintropfen lässt, und setzen sich hier im oberen Teile des Kühlers ab. Arbeitet man unter guter Eiskühlung

und setzt zu etwa 10 Tropfen Brompikrin im Reagensrohre etwa 1 ccm mässig concentrierte wässrige Cyankaliumlösung, so dass die Reaktion nicht plötzlich und nicht sehr heftig verläuft, und schüttelt kurz durch, dann färbt sich das Brompikrin rot, und es bilden sich, wenn man nicht zu wenig Brompikrin und Cyankalium genommen hat, an den Wandungen und in der Flüssigkeit sehr rasch dieselben Krystallnadeln, wie oben beschrieben. Daneben scheidet sich ein gelber, schmieriger, scheinbar amorpher Körper ab. Dieser sowohl, als auch die Krystalle verschwinden bei geringer Temperaturerhöhung. Der gelbe Körper konnte wegen seinen unerquicklichen Eigenschaften nicht weiter untersucht werden; die Krystalle sind auf Grund ihres Verhaltens sehr wahrscheinlich als Bromcyan zu betrachten.

b) Unter ganz anderen Erscheinungen verläuft die Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin, wenn man sie nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung durchführt. Fügt man zu einem Gramm Brompikrin (1 Mol.) in Metylalkohol tropfenweise 0,95 g Cyankalium (3 Mol.) in möglichst wenig kaltem Wasser, so färbt sich die Lösung sofort dunkelrotbraun und scheidet unter Erwärmung ein gelbes Salz aus. Das Filtrat von letzterem, das nach Blausäure riecht, wird durch Wasserzusatz nicht getrübt. Der feste, gelbe Rückstand explodiert beim Erhitzen und lässt sich durch Metylalkohol in einen weissen löslichen und nicht explosiven (Bromkalium) und einen gelben unlöslichen sehr explosiven Teil trennen.

In Bezug auf die Ausbeuten an diesem gelben explosiven Salze, sind die Mengen von Cyankalium und Brompikrin, sowie die Bedingungen der Einwirkung von grosser Wichtigkeit. Aus einer ganzen Reihe von Versuchen, bei welchen die Cyankalium-, sowie Wasser- und Alkoholmengen (es wurde später gewöhnlicher Ätylalkohol benutzt) variierten, stellte sich heraus, dass der Körper in bester Ausbeute entsteht beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 47,5 g Cyankalium in 178 g Wasser in eine fortwährend in Bewegung gehaltene von aussen durch Leitungswasser gekühlte Lösung von 50 g Brompikrin in einem Liter Äthylalkohol. Die alkoholische Lösung färbt sich dabei zuerst dunkelrot, wird trübe und scheidet endlich gelbe Flocken aus. Man lässt die Reaktionsflüssigkeit eine halbe Stunde stehen, während welcher Zeit der gelbe, flockige Niederschlag in gelbes, feines Krystallmehl übergeht. Das abfiltrierte und mit Alkohol und Äther gewaschene Krystallmehl wird am besten zur völligen Reinigung aus heissem, verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ich nahm auf 8 g rohes Salz 60 g Methylalkohol, den ich zum Sieden erhitzte und dann Wasser gerade bis zur Lösung des Salzes zufügte. Man erhält das Kaliumsalz in Form von gelben, glänzenden, gut entwickelten, prismatischen Krystallen, mit violettem Oberflächenschimmer. Diese Eigenschaft des Dichroïsmus ist je nach der Art der Krystallisation bald mehr, bald weniger ausgebildet und scheint manchmal ganz zurückzutreten.

Aus 100 g Brompikrin erhält man 8 g reines

Salz. Bei der qualitativen Analyse fand ich in dem gelben Salz Kohlenstoff, Stickstoff und Kalium, aber merkwürdiger Weise kein Brom.

Die vorsichtig pulverisierte Substanz zeigte nach längerem Erhitzen auf 120° keinen Gewichtsverlust, erhielt also kein Krystallwasser. Die zuerst angestellten Elementaranalysen, wobei das Salz wegen seiner starken Explosivität mit viel Kupferoxyd gemengt werden musste, gaben mir folgende Werte :

I. 0,2374 g gaben 0,0665 g CO_2 und 0,014 g H_2O.
II. 0,1492 g gaben 0,0443 g CO_2 und 0,0168 g H_2O.
II^a. 0,1700 g gaben 0,0555 g CO_2 und 0,014 g H_2O.
III. 0,1547 g gaben 25,9^{cc} feuchten N bei 24,5° u. 758 mm.
IV. 0,1484 g gaben 24,4^{cc} feuchten N bei 19° u. 750 mm.
V. 0,0943 g gaben 0,0571 g K_2SO_4.
VI. 0,1512 g gaben 0,0906 g K_2SO_4.

Gefunden :

	I.	II.	II^a.	III.	IV.	V.	VI.
C	7,6	8,1	8,8	—	—	—	— %
H	0,6	1,2	0,91	—	—	—	— %
N	—	—	—	19,2	19,2	—	— %
K	—	—	—	—	—	27,14	26,85 %.

Aus diesen Zahlen liess sich die Formel CN_2O_4HK berechnen, welche verlangt :

C = 8,33 %
H = 0,69 %
N = 19,44 %
K = 27,08 %.

Nach dieser empirischen Formel hätte der Körper mit Dinitromethankalium identisch sein sollen, und wirklich waren seine Eigenschaften darnach, mich in dieser Ansicht zu bestärken.

Das Salz explodiert heftig beim Erhitzen oder bei kräftigem Schlage mit dem Hammer. Es ist in kaltem Wasser schwerlöslich, leichter in heissem, unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol. Erwärmt man es mit Silbernitratlösung, so tritt bei einer bestimmten Temperatur starke Gasentwicklung (wahrscheinlich NO) ein, und bald darauf beginnt sich neben metallischem Silber ein krystallinisches Salz in grossen Mengen abzuscheiden, welches bei weiterem Erhitzen unter Reduktion und Abscheidung von Silber völlig zersetzt wird. Trotzdem hat sich mein Salz mit dem Dinitromethankalium nicht identisch erwiesen. Die ersten Andeutungen dafür erhielt ich aus der Verschiedenheit im Explosionspunkte beider, dem sich später noch weitere Unterschiede beigesellt haben. Ich habe daher zum Zwecke eines direkten Vergleiches beider Salze das wirkliche Dinitromethankalium nach der schönen Vorschrift von Duden [1] aus Dibromdinitromethan durch Reduktion mit arsenigsaurem Kalium dargestellt.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 3003.

Vergleich des gelben Kaliumsalzes aus Cyankalium und Brompikrin mit Dinitromethankalium.

Das gelbe Kaliumsalz aus Brompikrin und Cyankalium.	Das Dinitromethankalium.
a) Physikalische Eigenschaften.	
1. Das Kaliumsalz zeigt Dichroïsmus.	Zeigt keinen Dichroïsmus.
2. Farbe: dunkelgelb.	Farbe: hellgelb.
3. Verpufft bei 270-275°.	Verpufft bei 205°.
4. Unlöslich in Eisessig.	Löslich in Eisessig.
b) Chemische Eigenschaften.	
1. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung und Schütteln mit Äther färbt sich letzterer dunkelrot.	Beim Ansäuern der wässrigen Lösung und Schütteln mit Äther bleibt letzterer farblos.
2. Mit Phenylhydrazin giebt diese ätherische Lösung einen weissen Niederschlag, welcher sich an der Luft bläut und bei etwa 150° schmilzt.	Mit Phenylhydrazin giebt die ätherische Lösung einen gelben Niederschlag, der an der Luft farblos bleibt u. unter Gasentwicklung bei 101° schmilzt.
3. Giebt mit Diazobenzolchlorid keinen Niederschlag.	Giebt mit Diazobenzolchlorid einen aus orangeroten Nädelchen bestehenden Niederschlag.

Dadurch war die Verschiedenheit beider Salze mit Sicherheit erwiesen, und es tauchte die Vermutung auf, dass mein Salz gar keinen Wasserstoff enthalte, obwohl ich bei den ersten Analysen 0,6 und 1,2 % davon gefunden hatte. Die mit aller Vorsicht und peinlichem Ausschlusse von Feuchtigkeit wiederholte Elementaranalyse hat diese Vermutung gerechtfertigt.

Die neue Bestimmung ergab folgende Werte :

0,1976 g gaben 0,06445 CO_2 und 0,0067 g H_2O.

Gefunden : C = 8,90 %
H = 0,3 %.

Diese kleine Menge gefundenen Wasserstoffs rührt natürlich aus dem Kupferoxyd her, das beim Mischen mit der Substanz etwas Feuchtigkeit angezogen hatte. Mein Salz ist also wasserstofffrei und hat die einfachste Formel CN_2O_4K, die aber nach dem Gesetz der paaren Atomzahlen zu $C_2N_4O_8K_2$ zu verdoppeln ist.

Für diesen Körper lassen sich folgende Zahlen berechnen :

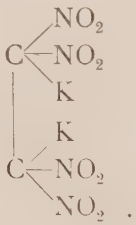
C = 8,39 %
N = 19,58 %
K = 27,27 %,

die von den für Dinitromethankalium berechneten nur sehr wenig abweichen und mit den von mir gefundenen gleichfalls in Übereinstimmung stehen. Ich stelle der Übersicht halber, die besten von mir

gefundenen und die für die beiden Salze berechneten Werte nochmals nebeneinander :

Berechnet für CN_2O_4HK		$C_2N_4O_8K_2$:	Gefunden :
C	8,33	8,39	8,9
H	0,69	—	0,3
N	19,44	19,58	19,2
K	27,08	27,27	27,14.

Die einfachste Annahme lässt mein Salz erscheinen als Dikaliumsalz des bisher unbekannten symm. Tetranitroäthans :



Darstellung des Silbersalzes.

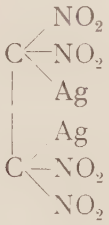
Das dem gelben Kaliumsalze entsprechende symm. Disilbertetranitroäthan entsteht, wenn man zu einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von 1,5 g Kaliumsalz eine concentrierte wässrige Lösung von 1,7 g Silbernitrat hinzufügt. Das Silbersalz scheidet sich nach einiger Zeit in Form eines gelbroten, krystallinischen Niederschlages aus.

Ag-Bestimmung.

0,148 g Substanz gaben
0,1005 g AgCl entsprechend
0,0754 g Ag.

Gefunden :	Berechnet für $C_2N_4O_8Ag_2$:
Ag = 50,9 %	50,47 %.

Das Silbersalz hat die Formel

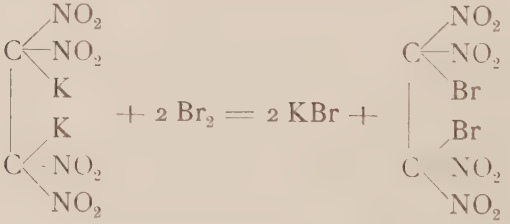


III.

Einwirkung von Brom auf das symmetrische Tetranitrodikaliumäthan.

Tribromtrinitroäthan,

Meine Absicht, durch die Reaktion



das symmetrische Dibromtetranitroäthan in glatter Weise zu gewinnen, habe ich nicht verwirklichen können. Dieser Körper entsteht zwar offenbar unter gewissen Bedingungen als ein klares, stechend riechendes Öl, aber, selbst wenn man mit berechneten Mengen Brom arbeitet, in so geringer Ausbeute, dass ich ihn nicht näher untersuchen konnte. Er geht aber sehr leicht durch weitere Einwirkung von Brom

in das feste, krystallinische Tribromtrinitroäthan über. Beim Eintragen des fein zerriebenen Kaliumsalzes (11,6 g) in eine Lösung von 13 g Brom in 62 g Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung, scheidet sich nach 2-stündigem Stehen, neben Bromkalium, ein in Schwefelkohlenstoff schwer lösliches Bromprodukt aus. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht zur Entfernung des Bromkaliums mit Wasser aus und erhält auf dem Filter ein schwach gelblich-weisses Reaktionsprodukt, das Tribromtrinitroäthan.

Aus der Schwefelkohlenstofflösung kann durch Entfernen des überschüssigen Broms mit schwefliger Säure, Trocknen mit Chlorcalcium und Eindunsten im Vakuumexsiccator das in Lösung vorhandene Bromierungsprodukt in Form eines gelblichen Öles erhalten werden. Dieses enthält wahrscheinlich das primäre Einwirkungsprodukt des Broms, nämlich das symm. Dibromtetranitroäthan ; es scheidet aber nach kurzem Stehen noch eine grosse Menge des festen krystallinischen Tribromtrinitroäthans aus, sodass nur sehr wenig Öl zurückbleibt. Auch andere Versuche, namentlich in wässrigen Lösungen, haben kein besseres Resultat ergeben. Ich musste deshalb auf die Untersuchung des Öles verzichten und habe nur den festen krystallinischen Bromkörper näher studiert. Am besten verfährt man zu seiner Darstellung bei der Bromierung in folgender Weise :

9 g des fein gepulverten Kaliumsalzes werden allmählich unter Eiskühlung in eine fortwährend in Bewegung gehaltene Mischung von 50 g Wasser mit 30,6 g Brom eingetragen. Man lässt den Kolbeninhalt

24 Stunden in Eiswasser stehen, filtriert ab und wäscht das auf dem Filter sich befindende Bromierungsprodukt mit kaltem Wasser aus.

Man erhält auf diese Weise das Tribromtrinitroäthan in fast quantitativer Ausbeute beinahe ganz rein, schwach gelblich gefärbt. Nach mehrmaligem Auflösen in trockenem Äther und Ausfällen mit niedrig siedendem Ligroin erhält man den Bromkörper in Form eines weissen Krystallpulvers. Die so umkrystallisierte Substanz beginnt bei langsamem Erhitzen bei 100° Brom abzugeben und schmilzt unter rascher Gasentwicklung bei 124-125°, sintert aber schon bei 120°. Bei raschem Erhitzen tritt die Zersetzung und das Schmelzen erst bei 130-131° ein. Bringt man den Körper in ein vorher auf 131° erhitztes Bad, so schmilzt er erst bei 139-140°, und so könnte man den Schmelzpunkt noch weiter steigern. Die Analyse des Körpers war wegen seiner grossen Zersetzlichkeit mit Schwierigkeiten verbunden. Auch konnte, da er sich schon in kalten Lösungen langsam unter Bromabgabe zersetzt, ein tadelloses Stimmen der Analysenzahlen nicht erwartet werden. Die Analysen ergaben folgende Werte :

I. 0,1252 g gaben 0,0271 g CO_2 und 0,003 g H_2O.
II. 0,1023 g » 0,210 g » » 0,0054 g H_2O.
III. 0,162 g » 14,2 ccm feuchten Stickstoff bei 13,2° und 749 mm.
VI. 0,159 g » 14 ccm feuchten N bei 15° und 751 mm Druck.
V. 0,1722 g » 0,238 g AgBr.
IV. 0,230 g » 0,3188 g AgBr.

Gefunden :

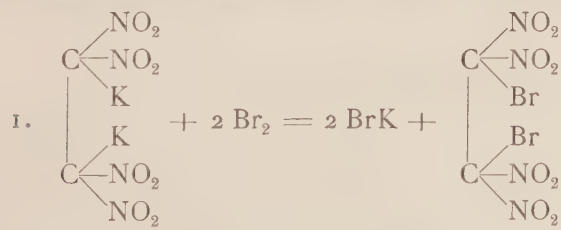
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C =	5,9	5,6	—	—	—	—	%
H =	0,26	0,5	—	—	—	—	%
N =	—	—	10,3	10,3	—	—	%
Br =	—	—	—	—	58,9	58,8	%.

Daraus lässt sich für den Körper die Formel $C_2N_3O_6Br_3$ berechnen, welche verlangt :

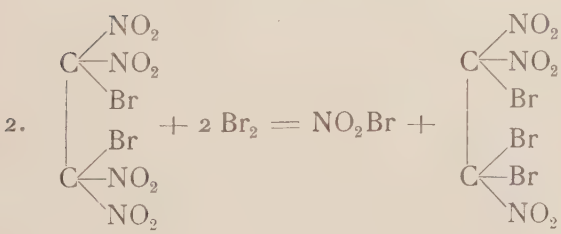
Berechnet für $C_2N_3O_6Br_3$:

C = 5,97 %
N = 10,45 %
Br = 59,7 %.

Die neue Verbindung enthält also eine Nitrogruppe weniger und ein Bromatom mehr als das erwartete symmetrische Dibromtetranitroäthan und kann aufgefasst werden als Tribromtrinitroäthan, was durch die folgenden Versuche noch bewiesen werden soll. Seine Bildung erfolgt in 2 Reaktionsphasen :



1. $+ 2\,Br_2 = 2\,BrK +$



2. $+ 2\,Br_2 = NO_2Br +$

Der Körper ist in kaltem Wasser und Ligroin unlöslich, kaum löslich in Eisessig und heissem Ligroin, sehr schwer löslich und zwar mit gelber Farbe in kaltem Schwefelkohlenstoff, schwer in Chloroform, sowie in warmem Schwefelkohlenstoff, aus welchem er beim Erkalten auskrystallisiert; ziemlich leicht ist er in Alkohol, sowie in warmem Chloroform mit gelber Farbe löslich, aus welch letzterem er auch beim Erkalten krystallisiert; leicht löst er sich in Äther, sehr leicht in Aceton.

Wenn man 5 g des Bromkörpers mit 50 g Wasser am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so zersetzt er sich in ein mit Wasserdampfen flüchtiges Öl; im Kühler setzen sich weisse Nadeln ab, die nach Bromcyan riechen, während gleichzeitig Stickoxyd entweicht. Die Menge des Öles vermindert sich beim Kochen immer mehr.

Beim Kochen der stark gelben Acetonlösung färbt sie sich rotbraun, wird beim Erkalten wieder gelb und scheidet bei Zusatz von Wasser ein Öl aus. Wird der Bromkörper mit Eisessig erwärmt, so löst er sich leicht in diesem unter Braunfärbung und lebhafter Gasentwicklung auf. Gegen rauchende Salpetersäure scheint er selbst bei Siedehitze beständig zu sein. Mit Alkalien und Ammoniak reagiert er sehr heftig unter Selbsterwärmung und Bildung von schön krystallisierenden Salzen, die später beschrieben werden sollen. Mit Alkalicarbonaten reagiert er ähnlich. Dabei resultieren von den ersteren verschiedene Alkalisalze. Die Constitution des Bromkörpers folgt hauptsächlich aus seinem Verhalten bei

der trockenen Destillation im Vakuum, sowie gegen Alkali und Alkalicarbonate. Für die folgenden Versuche wurde er nicht, wie für die Analyse, aus seiner Ätherlösung durch Ausfällen mit Ligroin gereinigt, da dieser Vorgang mit sehr grossen Verlusten verbunden ist, sondern einfach so, wie er bei der Reaktion erhalten wird, angewandt.

IV.

Trockene Destillation des aus dem gelben Kaliumsalz und Brom erhaltenen Tribromtrinitroäthans im Vakuum.

Unter den verschiedenen Eigenschaften des Körpers ist sein Verhalten gegen Temperaturerhöhung besonders bemerkenswert.

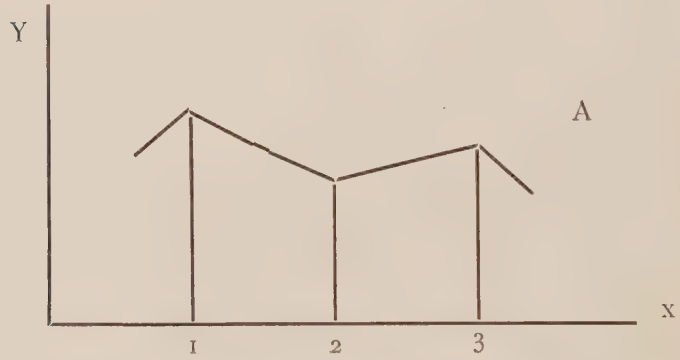
Ausserordentlich wichtige Daten gab die Untersuchung seiner trockenen Destillation im Vakuum, weil die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte ein helles Licht auf seine Constitution geworfen haben.

50 g des lufttrockenen Bromkörpers werden im Fraktionierkolben am absteigenden Kühler mit vorgelegtem Fraktionskölbchen bei 15 mm Druck allmählich im Ölbade erwärmt. Zwischen 100-150° tritt eine heftige Zersetzung unter Entwicklung grosser Mengen roter Dämpfe ein. Dabei sammeln sich in der Vorlage etwa 25 g eines dunkelbraunen schweren Öls, welches im Vakuum bei 18 mm Druck aus

einem Claisen'schen Fraktionskolben mit Doppelhals in eine Brühl'sche Vorlage fraktioniert wurde und 3 Fraktionen ergab :

1. 75-95°
2. 95-100°
3. 100-116°,

in Volumenverhältnissen die aus folgender Kurve ersichtlich sind :

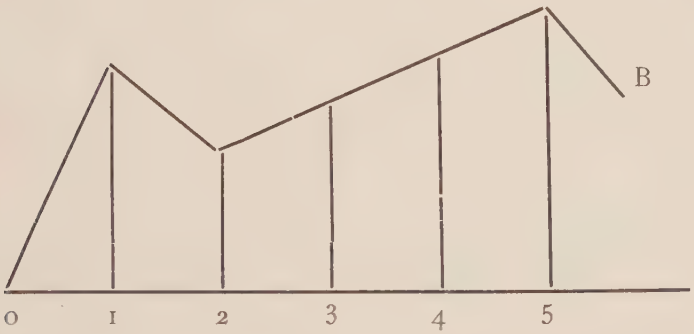


Im Coordinatensystem giebt die x-Axe die Temperaturen, die y-Axe die Volumina an.

Die zweite Fraktion (95-100°) habe ich vor dem weitern Fraktionieren in eine Kältemischung gestellt. Nach einiger Zeit erstarrte das Öl vollständig, schmolz aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder bis auf eine geringe Menge eines fest bleibenden Rückstandes, der, durch Absaugen von dem Öl getrennt, den Schmelzpunkt 45° zeigte und einstweilen bei Seite gestellt wurde.

Die drei Fraktionen von A wurden nun einer zweiten Fraktionierung im Vakuum unterworfen.

B Fraktionen 1	2	3	4	5
Siedetemperatur der Substanz . . . . 75-78°	78-86°	86-108°	108-111°	111-114°
Temperatur des Bades. . 84-94°	94-106°	106-124°	124-127°	127-129°
Barometer . . 18-16mm	16mm	16mm	16mm	16mm



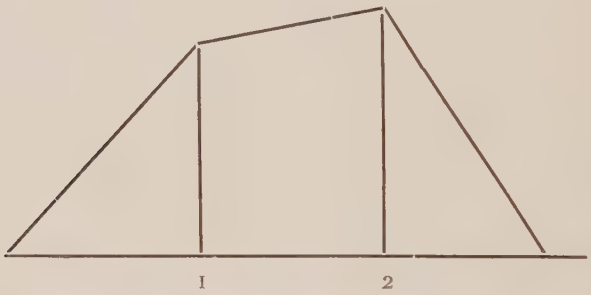
Fraktion B_1 war recht bedeutend, B_2 und B_3 traten sehr zurück, während B_1 und B_5 wieder grösser waren.

Die beiden letzten erstarren zum Teil in einer Kältemischung, verflüssigen sich aber sofort beim Herausnehmen aus derselben.

Der braune, im Kölbchen zurückgebliebene Destillationsrückstand erstarrt beim Abkühlen zu den schon oben erwähnten Krystallen von Fp $-45°$ und wird auf Thon abgepresst. Die einzelnen Fraktionen von B wurden nun für sich im Vakuum weiter fraktioniert.

3. Fraktionierung im Vakuum von Fraktion B1.

C Fraktionen	1	2
Siedetemperatur der Substanz	77-79°	79-80°
Temperatur des Bades	91-95°	95°
Barometer	18mm	19mm



Die Hauptmenge destillierte zwischen 78-80°. Das wird wohl der Siedepunkt der reinen Substanz sein.

3. Fraktionierung von B2 und B3.

D Fraktionen	1	2
Siedetemp. d. Substanz	81-86° (ca 2 g)	86-105° (nur einige Tropfen)
Temperatur des Bades	100-115°	110-122°
Barometer	18-19mm	18mm

Eine weitere Reinigung dieser zwei Fraktionen war also nicht erreicht worden. Sie stellen offenbar Gemische dar und wurden, da ihre Menge ohnedies gering war, nicht weiter berücksichtigt.

3. Fraktionierung von B4 und B5.

E Fraktionen	1	2	3	4	5
Siedetemperatur der Substanz.	108°	108-110°	110-112°	112-114°	114-116°
Temperatur des Bades	123°	123-124°	124-125°	125-127°	127-130°
Barometer . . .	19mm	19mm	19mm	19mm	19mm

Fraktion 1 besteht nur aus etwa 3 Tropfen. Fraktion 2, 3, 4, 5 sind etwa gleich gross ebenso der Rückstand im Kölbchen.

Fraktion 1 erstarrte in der Kältemischung nur zum kleinsten Teil und wurde weggeworfen.

Die 2., 3., 4. und 5. Fraktion erstarrten ganz, schmolzen aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder. Ihre Schmelztemperaturen liegen zwischen

2. Fraktion	. . . . .	Fp.	10-18°
3. »	. . . . .	»	6-14°
4. »	. . . . .	»	6-12°
5. »	. . . . .	»	6-11°

Sie sind also offenbar noch nicht ganz rein, ihre Mengen sind aber zur nochmaligen Fraktionierung

nicht genügend. Sie enthalten wahrscheinlich alle in kleiner Menge den schon erwähnten Körper von Fp. 45°, der sich auch hier wieder im Rückstande findet. Am reinsten ist vermutlich die Fraktion E2, da sie von allen den höchsten Schmelzpunkt zeigt. Sie wurde daher auch später für die Analyse verwendet.

Der Destillationsrückstand im Kölbchen erstarrt gleichfalls, wird mit Ligroin herausgespült und auf Thon getrocknet. Er zeigt den Fp. 45° und wird mit den früher erwähnten Portionen derselben Substanz vereinigt.

Das Produkt der trockenen Destillation besteht also aus 3 Körpern, 2 öligen und einem festen Körper.

1. C (1-2) von Sdp. 78-80° bei 18 mm.
2. E2 von Sdp. 108-110° bei 19 mm.
3. Fester Körper von Fp. 45°.

Diese 3 Körper wurden jeder einzeln für sich untersucht.

1. Oel C (1-2) vom Siedepunkt 78-80 bei 18 mm. Dibromdinitromethan.

Dies Öl stellt eine schwere, schwach gelbe Flüssigkeit dar, die unter 0° erstarrt und zwischen 4-5° schmilzt.

Die Analysen haben folgende Resultate ergeben :

I. 0,1434 g gaben 0,0237 g CO_2 und 0,0067 g H_2O.
II. 0,1658 g gaben 0,0233 g CO_2 und 0,0032 g H_2O.

III. 0,191 g gaben 16,6 ccm feuchten N bei 15° und 758 mm.

IV. 0,151 g gaben 13,4 ccm feuchten N bei 13° und 744 mm.

V. 0,3121 g gaben 0,4418 g AgBr.

	Gefunden:					Berechnet für $CN_2O_4Br_2$:
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C =	4,5	4,6	—	—	—	4,5 %
H =	0,5	0,2	—	—	—	— %
N =	—	—	10,3	10,2	—	10,6 %
Br =	—	—	—	—	60,2	60,6 %.

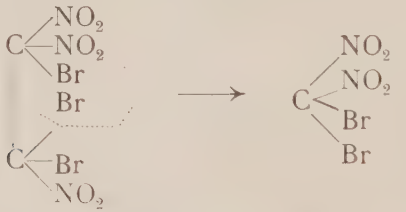
Die gefundenen Werte stimmen mit den für Dibromdinitromethan berechneten gut überein.

Zum Vergleich habe ich das Dibromdinitromethan nach der Vorschrift von Losanitsch [1] durch Erwärmen von symm. Tribromanilin mit concentrierter Salpetersäure dargestellt. Losanitsch beschreibt es als schwach grünlich-gelbes Öl, das einige Grade über 0° krystallinisch erstarrt und oberhalb 50° Brom entwickeln soll. Da das von mir durch Vakuumdestillation aus Tribromtrinitroäthan erhaltene Öl die letztere Eigenschaft nicht zeigte, habe ich den Siedepunkt des Losanitsch'schen Dibromtrinitromethans im Vakuum bestimmt und gefunden, dass es in Übereinstimmung mit meinem Öle ohne jede Zersetzung zwischen 75-76° bei 14 mm siedet. Auch den Schmelzpunkt beider Präparate habe ich bestimmt und ihn übereinstimmend bei

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 472.

4-5° gefunden. Auch in den chemischen Eigenschaften beider Körper habe ich völlige Übereinstimmung gefunden. Beide Öle reagieren mit Kaliumcarbonat nicht. Das Dibromdinitromethan geht nach Villiers [1] und nach Losanitsch [2] beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Kaliummonobromdinitromethan über. Bei der Reduktion mit arsenigsaurem Kalium entsteht daraus nach Duden [3] Dinitromethankalium.

Beide Umsetzungen sind mir auch, wie ich gleich zeigen werde, mit meinem aus dem Tribromtrinitroäthan erhaltenen Öle gelungen. Dadurch ist seine Identität mit Dibromdinitromethan scharf bewiesen. Es entsteht als Spaltungsprodukt des Tribromtrinitroäthans in folgender Weise:



Je zwei der hierbei bleibenden Reste $\succ C\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix}$ treten wahrscheinlich zusammen zu dem weiter unten beschriebenen Dibromdinitroäthylen,

$$\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix}\succ C=C\prec\begin{matrix}NO_2\\Br\end{matrix},$$

dem dritten Destillationsprodukte vom Fp. 45°.

[1] Bull. Soc. chim. **37**, 452.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **16**, 51.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 3004.

Umwandlung meines Oeles in Monobromdinitromethankalium durch Kalilauge und Reduktion zu Kaliumdinitromethan.

4 g Öl wurden in 1 g wässrige Kalilauge (1 : 3) in der Kälte allmählich, unter fortwährendem Rühren eingetragen. Dabei scheidet sich das Monobromdinitromethankalium sofort als gelbes Krystallmehl aus. Es wurde nach 15 Minuten abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und erschien so in Form glänzender Prismen vom Explosionspunkte 158°. Losanitsch hat als Explosionspunkt des Monobromdinitromethankaliums 147-150° angegeben. Solch kleine Unterschiede spielen natürlich bei so explosiven Körpern gar keine Rolle, da sich diese Zersetzungspunkte je nach der Art des Erhitzens verändern.

Zum Überfluss wurde auch noch eine Kaliumbestimmung ausgeführt:

0,1141 g Substanz gaben 0,0435 g K_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für $C(NO_2)_2BrK$:
K = 17,1 %	17,4 %.

Durch Reduktion mit einer alkalischen Lösung von arsenigsaurem Kalium, genau nach Duden's Vorschrift, geht mein Öl über in das durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften leicht als solches identifizierbare Kaliumdinitromethan.

2. Oel E2 vom Siedepunkt 108-110° bei 19 mm. Tribromnitroäthylen.

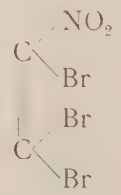
Dieser zweite bei der trockenen Destillation gebildete Körper ist ein gelbes, schweres, stechend riechendes Öl.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

I. 0,1695 g gaben 0,0468 g CO_2 und 0,005 g H_2O.
II. 0,0991 g » 0,0277 g CO_2 und 0,038 g H_2O.
III. 0,0729 g lieferten 3,3 ccm feuchten N bei 15° und 724,5 mm.
IV. 0,1324 g » 5 ccm N bei 13,5° und 746 mm.
V. 0,1498 g gaben 0,2715 g AgBr.
VI. 0,1157 g » 0,210 g AgBr.

	Gefunden :						Berechnet für $C_2NO_2Br_3$:
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C =	7,5	7,6	—	—	—	—	7,7 %
H =	0,3	0,4	—	—	—	—	— %
N =	—	—	5,17	4,4	—	—	4,5 %
Br =	—	—	—	—	77,1	77,2	77,4 %.

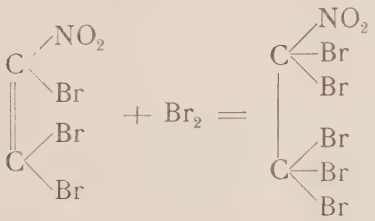
Das Öl wäre im einfachsten Falle Tribromnitroäthylen.



In der That ist es mir gelungen, eine Doppelbindung darin nachzuweisen, indem der Körper beim Erhitzen mit Brom im Einschmelzrohre das Brom addiert und in eine feste, krystallinische Substanz übergeht.

Einwirkung von Brom auf Tribromnitroäthylen.

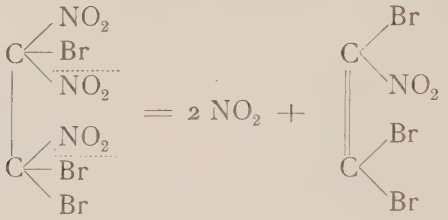
Wird das Tribromnitroäthylen mit etwas mehr als 1 Molekül Brom im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt, so ist nach zweistündigem Erhitzen das Brom fast völlig verschwunden, und das ölige Tribromnitroäthylen verwandelt sich in einen weissen, krystallinischen Körper. Die Krystallisation tritt manchmal erst beim Abdunsten des Broms oder längerem Stehen an der Luft ein. Der Körper schmilzt bei 147° und ist wahrscheinlich das noch unbekannte Pentabromnitroäthan, entstanden nach der Gleichung



Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Ligroin und Chloroform, ziemlich in warmem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Chloroform. Er krystallisiert aus heissem Ligroin und Chloroform beim Erkalten. Seine geringe Menge

reichte leider zur Analyse und zur weiteren Untersuchung nicht aus.

Was nun die Bildung des Tribromnitroäthylens aus Tribromtrinitroäthans betrifft, so erklärt sie sich am einfachsten durch folgende Zersetzungsreaktion :



Ein Analogon dieses Tribromnitroäthylens ist das früher von Hoch [1] durch Eintragen von Tetrachloräthylen, C_2Cl_4, in ein gekühltes Gemenge von concentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure dargestellte Trichlornitroäthylen. Es ist gleichfalls ein heftig riechendes Öl, erstarrt bei etwa 25° und giebt beim Erhitzen mit Brom auf 140-150° Trichlornitroäthylenbromid.

3. Festes Destillationsprodukt (vom Fp. 45°) des Tribromtrinitroäthans: Symmetrische Dibromdinitroäthylen.

Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, in Ligroin so gut wie unlöslich, leicht löslich in Aceton, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

[1] Journal für prakt. Chem. (2), 6, 95.

Bei Zusatz von Ligroin zur concentrierten Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisiert die Substanz nach einiger Zeit in grossen Krystallen, beim Umkrystallisieren aus heissem Ligroin in gelblich weissen Nadeln, vom Schmelzpunkt 45° aus. Auch diese Substanz lag leider nur in sehr geringer Menge vor. Bei der Analyse ergab sie folgende Resultate :

I. 0,1167 g gaben 0,0433 g CO_2.
II. 0,0748 g lieferten 6,8 ccm feuchten N bei 13° und 751 mm Druck.
III. 0,0671 g gaben 0,947 g AgBr.

Gefunden :

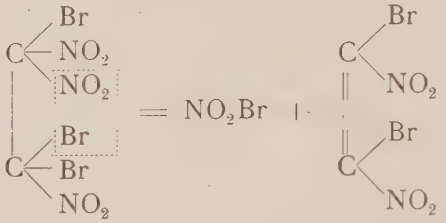
C = 10,1 %
N = 10,7 %
Br = 60,0 %.

Aus diesen Werten lässt sich leider mit Sicherheit keine Formel berechnen, und es können daher bis zur Darstellung einer neuen Menge Substanz und Wiederholung der Analyse nur Vermutungen geäussert werden. Am nächsten kommt obigen Zahlen die Formel CNO_2Br, wofür sich berechnen lässt :

C = 8,7 %
N = 10,2 %
Br = 58,0 %.

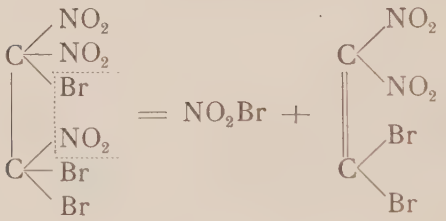
Darnach würde der Körper erscheinen als Dibromdinitroäthylen. Seine Bildung liesse sich in ganz

ähnlicher Weise erklären wie die des im vorigen Abschnitte beschriebenen Nitroäthylens:



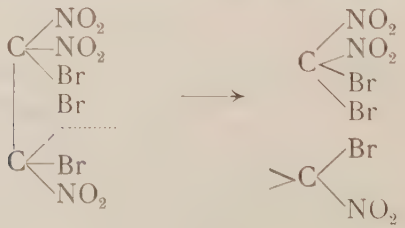
Tribromtrinitroäthan — sym. Dibromdinitroäthylen

oder



asym. Dibromdinitroäthylen.

Viel wahrscheinlicher ist aber die folgende Erklärung seiner Entstehung, worauf oben schon hingedeutet worden ist. Bei der Zersetzung des Tribromtrinitroäthans durch Erhitzen im Vakuum entsteht als Hauptprodukt das Dibromdinitromethan,



während der zweiwertige Rest $= C<^{Br}_{NO_2}$ zurückbleibt. 2 solcher Reste treten nun zusammen zum symm. Dibromdinitroäthylen. Diese symm. Formel darf man also wohl einstweilen für die richtige halten. Der eigentümliche, süssliche, stechende Geruch dieses Körpers, sowie sein Schmelzpunkt von 45° C brachten mich anfänglich auf die Vermutung, dass er mit dem durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber entstehenden sogen. Dibromnitroacetonitril, $C_2N_2O_2Br_2$, das aber, wie schon in der Einleitung erwähnt, als Dibromglyoximhyperoxyd,

$$\begin{array}{l} BrC = N - O \\ \quad | \qquad\quad | \\ BrC = N - O \end{array},$$

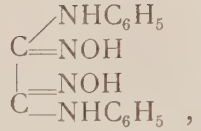
aufzufassen ist, identisch sei.

Das letztere zeigt nämlich den Fp. 50° und stimmt in der Analyse mit Ausnahme des Bromgehaltes mit dem Körper vom Fp. 45° gut überein.

Berechnet für $C_2N_2O_2Br_2$:		Gefunden für den Körper v. Fp. 45°:
C	= 9,84	10,1 %
N	= 11,4	10,7 %
Br	= 65,5	60,0 %.

Ich habe deshalb zum Vergleiche etwas Dibromglyoximhyperoxyd $C_2N_2O_2Br_2$ vom Fp. 50° aus Knallquecksilber bereitet. Die beiden Körper haben sich aber nicht als identisch erwiesen. Namentlich kannte ich aus meiner Verbindung vom Fp. 45° das von

Holleman[1] aus dem Hyperoxyd dargestellte Dianilidoglyoxim,



nicht erhalten.

V.

Einwirkung von Kalilauge auf Tribromtrinitroäthan. Bildung von Monobromdinitromethankalium.

Trägt man Tribromtrinitroäthan in concentrierte Kalilauge (1 : 1) ein, so tritt, unter Ausscheidung eines gelben Salzes, eine sehr stürmische Reaktion ein, wobei sich ein grosser Teil der Substanz unter Gasentwicklung und Bildung von Brom zersetzt.

Zur Mässigung der Reaktion wurde daher bei einem zweiten Versuche die Kalilauge verdünnter gewählt. Man verfährt dabei in folgender Weise:

1 g des Bromkörpers wird allmählich in 5 g Kalilauge (1 : 3) (Kalium hydricum purum) unter fortwährendem Rühren und Kühlen mit Eiswasser eingetragen. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung. Es scheidet sich dabei ein Salz in Form eines gelben Krystallmehls ab (aus 1 g Bromkörper

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 1406.

0,4 g rohes Kalisalz ; berechnet 0,55 g). Man lässt 15 Minuten stehen, filtriert ab, wäscht den gelben Niederschlag, um ihn von einem nebenbei gebildeten, nach Brompikrin riechenden Öle zu befreien, mit Methylalkohol aus, bis er geruchlos wird, und krystallisiert ihn aus heissem verdünnten Methylalkohol um. Man erhält auf diese Weise glänzende Prismen, die bei 155° explodieren und sich durch die Analyse und ihre Reduktion zu Kaliumdinitromethan als Monobromdinitromethankalium erwiesen haben.

I. 0,1319 g gaben 0,0290 g CO_2 und 0,0060 g H_2O.
II. 0,911 g » 0,0202 g CO_2 und 0,0070 g H_2O.
III. 0,1211 g » 13 ccm feuchten N bei 14° und 760 mm.
IV. 0,248 g » 0,1017 g AgBr.
V. 0,1245 g » 0,0502 g K_2SO_4.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	CN_2O_4BrK:
C =	5,9	6,0	—	—	—	5,3 %
H =	0,5	0,8	—	—	—	— %
N =	—	—	12,9	—	—	12,5 %
Br =	—	—	—	34,6	—	35,8 %
K =	—	—	—	—	18,0	17,4 %.

Da sich das Monobromdinitromethankalium als sehr unbeständige Verbindung schon beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Methylalkohol zum Teil zersetzt, kann ein scharfes Stimmen der Analysenzahlen nicht erwartet werden.

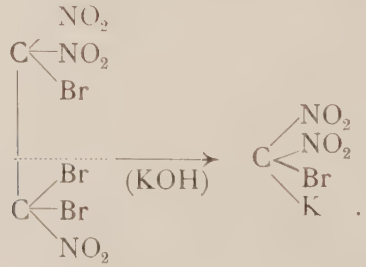
Die Identität meines Salzes mit dem Monobromdinitromethankalium wurde aber ferner bewiesen durch seine Reduktion zu Kaliumdinitromethan.

Behandelt man es nämlich nach der von Duden [1] gegebenen Vorschrift mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure, so erhält man daraus reines Dinitromethankalium, das durch den Verpuffungspunkt von 205° und die ausgeführte Kaliumbestimmung als solches identifiziert wurde.

0,1033 g lieferten 0,0620 g K_2SO_4.

Gefunden :	Berechnet für $C(NO_2)_2HK$:
K = 26,9 %	27,0 %.

Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Tribromtrinitroäthan entsteht also Monobromdinitromethankalium neben einem stechend riechenden Öl, das wegen seiner geringen Menge leider nicht untersucht werden konnte. Eine sichere Bildungsgleichung kann daher nicht aufgestellt werden ; nur so viel ist sicher, dass das Kaliumsalz der einen Molekülhälfte des Bromkörpers seine Entstehung verdankt :



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 3004.

VI.

Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Tribromtrinitroäthan. Rückbildung von symm. Tetranitrodikaliumäthan.

Diese merkwürdige Reaktion hat mich zur Auffindung einer neuen genetischen Beziehung zwischen dem symm. Tetranitroäthankalium und dem Tribromtrinitroäthan geführt.

Werden 5 g gepulvertes Tribromtrinitroäthan allmählich unter Kühlung in 15 ccm einer fortwährend in Bewegung befindlichen, ganz concentrierten wässrigen Pottaschelösung eingetragen und eine Stunde unter häufigem Durchrühren stehen gelassen, so entsteht neben einem nach Brompikrin riechenden Öle, ein gelber Niederschlag, von welchem eine Probe bei 270° verpufft. Wird er zur Entfernung von beigemengtem Bromkalium aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, so erhält man ihn in Form von gelben, glänzenden Prismen, welche sehr selten die Erscheinung des Dichroïsmus zeigen und bei 267° verpuffen. Einige Kaliumbestimmungen sowie alle physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigten die vollständige Identität dieses Salzes mit dem symm. Tetranitrodikaliumäthan.

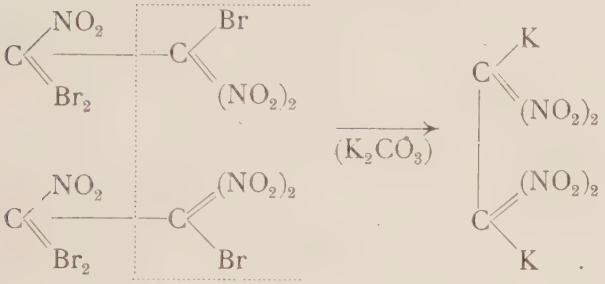
Kaliumbestimmungen.

I. 0,1429 g gaben 0,0866 g K_2SO_4.
II. 0,1348 g » 0,0823 g K_2SO_4.
III. 0,1033 g » 0,6000 g K_2SO_4.

	Gefunden :			Berechnet für $C_2N_4O_8K_2$:
	I.	II.	III.	
K =	27,1	27,3	26,9	27,0 %.

Ausser durch diese Kaliumbestimmungen konnte die Identität des Salzes mit dem, aus Brompikrin und Cyankalium erhaltenen, symm. Tetranitrodikaliumäthan dadurch bewiesen werden, dass es sich genau wie dieses letztere beim Behandeln mit Brom quantitativ in Tribromtrinitroäthan überführen lässt. — Es ist mir also auf diese Weise gelungen, eine neue Synthese des symm. Tetranitrodikaliumäthans durchzuführen, die zugleich an Durchsichtigkeit der ersten, aus Brompikrin und Cyankalium bewerkstelligten, weit überlegen ist. Das Tribromtrinitroäthan wird durch die Einwirkung des Kaliumcarbonats offenbar zunächst wie bei der vorher beschriebenen Reaktion mit Kalilauge, in 2 Hälften gespalten, von denen je zwei gleichartige, aus verschiedenen Molekülen stammende dann wieder zusammentreten unter Bildung des symm. Dikaliumtetranitroäthans.

Der Vorgang nimmt also folgenden Verlauf :



Die Auffindung dieses schönen Kreisprozesses vom symm. Tetranitroäthan zum Tribromtrinitroäthan und wieder zurück zum Ausgangsmaterial scheint mir recht interessant zu sein.

VII.

Einwirkung von Kalilauge auf das rohe, durch Destillation der Pikrinsäure mit Bromkalk erhaltene Brompikrin. Bildung von Monobromdinitromethankalium.

Wie ich in der Einleitung mitgeteilt habe, bestand die Vermutung, dass das symm. Tetranitrodikaliumäthan gar nicht aus reinem Brompikrin entsteht, sondern einer Verunreinigung desselben seine Bildung bei der Einwirkung von Cyankalium verdanke. Ich habe daher das rohe Brompikrin, wie

ich es durch Destillation der Pikrinsäure mit Bromkalklösung und nachheriges Übertreiben mit Wasserdämpfen und Trocknen erhalten hatte, der Destillation im Vakuum unterworfen. Dabei ging es aber völlig unzersetzt und glatt bei 76°, unter 10,5 mm Druck, über. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bekanntlich nicht unzersetzt, unter dem verminderten Drucke von 118 mm nach Levy und Jedlicka [1] bei 127°.

Der const. Siedepunkt schien also die Einheitlichkeit des rohen Brompikrins zu beweisen. Trotzdem ist es mir geglückt, auf chemischem Wege eine Beimengung zu entdecken. Schüttelt man nämlich das rohe Brompikrin mit verdünnter Kalilauge, so färbt sich diese intensiv gelb, indem sie dem Brompikrin eine Verunreinigung entzieht. Brompikrin kann auf diese Weise durch 10- bis 20-maliges Durchschütteln mit verdünnter Kalilauge von dieser Beimengung vollständig befreit und gereinigt werden, da es selbst mit verdünnten Alkalien gar nicht, ja sogar mit ganz concentrierten nur äusserst langsam reagiert.

Das Produkt, welches von der Kalilauge in Form eines gelben Kaliumsalzes aufgenommen wird, kann aus dieser verdünnten Lösung nicht isoliert werden. Dies ist mir aber gelungen, als ich eine sehr concentrierte Lauge zur Anwendung brachte. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

10 g Brompikrin wurden unter Eiskühlung in

[1] Levy und Jedlicka, Liebigs Ann. **249**, 85.

50 g Kalilauge (1 : 1) (aus Kalium hydric. pur.) allmählich, unter fortwährendem Schütteln eingetragen und zum Schlusse noch 15 Minuten geschüttelt; nach $^1/_4$-stündigem Stehen bei 0° wurde ein kräftiger Kohlensäurestrom eine Stunde lang eingeleitet, da sich das Reaktionsprodukt sonst beim Absaugen vollständig zersetzte. Es wurde abfiltriert und so lange mit Methylalkohol gewaschen, bis kein Brompikringeruch mehr wahrnehmbar war. Der Niederschlag wurde vorsichtig aus heissem Wasser zweimal umkrystallisiert und stellt dann grosse, gelbe, glänzende Krystalle dar.

In dem Filtrate befand sich neben Kaliumcarbonat viel Öl, das im Vakuum unter 17 mm Druck bei 81-82° destillierte, also unverändertes Brompikrin war.

Die gelben Krystalle explodierten bei 155° und erwiesen sich durch die Kaliumbestimmung:

0,1021 g gaben 0,0386 g K_2SO_4

Gefunden:	Berechnet für $C(NO_2)_2BrK$:
K = 16,9 %	17,4 %

und durch ihre Überführbarkeit in Kaliumdinitromethan, vermittelst einer alkalischen Lösung von arseniger Säure, als Monobromdinitromethankalium.

Der Begleiter des rohen Brompikrins kann also nichts anderes sein als Mono- oder Dibromdinitromethan. Beide Substanzen geben, wie bekannt, mit Kalilauge Monobromdinitromethankalium. Da aber Monobromdinitromethan, $C(NO_2)_2BrH$, bei der Brom-

kalkdestillation kaum unverändert bleiben, sondern in Dibromdinitromethan übergehen würde, muss man annehmen, dass der Begleiter des rohen Brompikrins Dibromdinitromethan sei.

Dieser Körper hätte eine willkommene Erklärung bieten können für die Entstehung des sym. Tetranitrodikaliumäthans aus Cyankalium und rohem Brompikrin. Aber — wie eigens angestellte Versuche gezeigt haben — auch das durch längeres Schütteln mit Kalilauge von der Beimengung völlig befreite und gereinigte Brompikrin lieferte mit Cyankalium das explosive Kaliumsalz in ganz derselben Ausbeute, wie früher das ungereinigte Öl.

Die Einwirkung der Kalilauge auf rohes Brompikrin hat also zwar zu einer interessanten Beobachtung geführt, aber die Erwartung, zur Aufklärung der Entstehung des Tetranitrodikaliumäthans beizutragen, nicht bestätigt.

VIII.

Versuch zur Gewinnung des freien symmetrischen Tetranitroäthans.

Selbstverständlich ging mein Bestreben dahin, nunmehr die dem gelben Kaliumsalze zu Grunde liegende Säure, das symm. Tetranitroäthan zu isolieren. Dabei habe ich aber keinen Erfolg gehabt.

Wird eine wässrige, kalt gesättigte Lösung des Kaliumsalzes (1 g) bei 0° mit eiskalter, mässig verdünnter Schwefelsäure, die 490 g Schwefelsäure, d. i. 10 Gramm-Äquivalente im Liter Wasser enthält, versetzt und gleichzeitig mit eiskaltem Äther durchgeschüttelt, so nimmt der Äther allerdings eine saure Verbindung auf, die er nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten im Vakuum als eigentümlich riechendes Öl zurücklässt. Dieses Öl giebt mit Kali sofort einen Niederschlag, der aber weiss, nicht gelb ist und daher kein Tetranitroäthankalium sein kann. Auch die im Äther enthaltene Säure ist also jedenfalls kein Tetranitroäthan. Weitere Versuche in dieser Richtung habe ich nicht mehr durchführen können.

Lebenslauf.

Ich, Markus Brenneisen, wurde am 19. August 1869 zu Uladuwka (Podolien) geboren als Sohn des Kaufmanns Jakob Brenneisen und seiner Ehefrau Mathilde, geb. Oscherewitsch. Ich gehöre der mosaischen Religion an.

Nachdem ich die Realschule zu Rowno im Jahre 1890 absolviert und meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger genügt hatte, wurde ich an der Königlichen Technischen Hochschule zu München immatrikuliert, wo ich ein Semester lang Chemie studierte. Dieses Studium setzte ich an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe fort, wo ich von Ostern 1893 bis zum Sommer 1897 verblieb. Ich wandte mich dann nach Freiburg in der Schweiz und bestand an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der dortigen Universität am 11. März 1898 die mündliche Doktorprüfung.

INHALT.

Seite

Theoretischer Teil 5

Die Konstitution der Knallsäure. Ziel der Arbeit war die Darstellung des wahren Dibromnitroacetonitrils aus Brompikrin und Cyankalium. Allgemeine Betrachtung der gewonnenen Resultate.

Experimenteller Teil 21

I. Darstellung des Brompikrins 21

II. Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin. Entstehung von sym. Tetranitrodikaliumäthan 22

III. Einwirkung von Brom auf dieses Salz. Entstehung von Tribromtrinitroäthan 31

IV. Das Tribromtrinitroäthan zerfällt bei der trockenen Destillation im Vakuum in Brom, Stickstoffdioxyd, Dibromdinitromethan, Tribromnitroäthylen und sym. Dibromdinitroäthylen 37

V. Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Tribromtrinitroäthan entsteht neben einem nicht untersuchten Öle Monobromdinitromethankalium 52

VI. Bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat wird das Tribromtrinitroäthan in sym. Tetranitrodikaliumäthan zurückverwandelt. Daneben entsteht ein nicht untersuchtes Öl 55

VII. Das rohe Brompikrin enthält als Begleiter Dibromdinitromethan, das ihm durch Kalilauge als Kaliummonobromdinitromethan entzogen werden kann. Auch das so gereinigte Brompikrin giebt mit Cyankalium sym. Tetranitrodikaliumäthan 57

VIII. Das freie sym. Tetranitroäthan konnte nicht erhalten werden 60